

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-000886

(43)Date of publication of application : 07.01.2000

(51)Int.Cl. B29C 55/28

C08J 5/18

C08L 21/00

C08L 23/04

C08L 25/00

// B29K 21:00

B29K 23:00

B29K 25:00

B29L 7:00

(21)Application number : 10-170980

(71)Applicant : IDEMITSU PETROCHEM CO LTD

(22)Date of filing : 18.06.1998

(72)Inventor : UCHIDA TAKAAKI
KOGURE MASAKI
FUNAKI KEISUKE

(54) INFLATION FILM OF STYRENE RESIN AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an inflation film of a styrene resin as a packaging material which is excellent in dimensional stability, water resistance, and mechanical strength, has good dead holding properties and a method for producing the film.

SOLUTION: A styrene resin film is obtained by inflation-molding a material containing syndiotactic polystyrene. The crystallinity of the film is 30 % or more, and the elongation at break is 10% or more. The film is produced under specified conditions when the crystallization temperature (Tc) of the material is 236° C or above, or 236° C or below.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-886

(P2000-886A)

(43) 公開日 平成12年1月7日 (2000.1.7)

(51) Int.Cl.	識別記号	P I	テマコード (参考)
B 2 9 C 55/28		B 2 9 C 55/28	4 F 0 7 1
C 0 8 J 5/18	C E T	C 0 8 J 5/18	4 F 2 1 0
C 0 8 L 21/00		C 0 8 L 21/00	4 J 0 0 2
23/04		23/04	
25/00		25/00	

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 10 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平10-170980	(71) 出願人	000183657 出光石油化学株式会社 東京都港区芝五丁目6番1号
(22) 出願日	平成10年6月18日 (1998.6.18)	(72) 発明者	内田 隆明 千葉県市原市姉崎海岸1番地1
		(72) 発明者	木暮 真己 千葉県市原市姉崎海岸1番地1
		(72) 発明者	舟木 圭介 千葉県市原市姉崎海岸1番地1
		(74) 代理人	100091765 弁理士 東平 正道

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 スチレン系樹脂インフレーションフィルム及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 耐寸法安定性、耐水性及び機械的強度に優れ、さらに良好なデッドホールド性を有する包装用材料としてのスチレン系樹脂インフレーションフィルム及びその製造方法を提供する。

【解決手段】 シンジオタクチックポリスチレンを含む材料をインフレーション成形して得たフィルムであって、結晶化度が30%以上、かつ破断伸度が10%以上であるスチレン系樹脂フィルム。該材料の結晶化温度 (T_c) が236℃以上の場合、又は236℃未満の場合における特定の条件下での該フィルムの製造方法。

(2)

特開2000-886

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 主としてシンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体又は主としてシンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体を含む樹脂組成物をインフレーション成形して得たフィルムであって、結晶化度が30%以上、かつ破断伸度が10%以上であるスチレン系樹脂フィルム。

【請求項2】 主としてシンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体を含む樹脂組成物が、主としてシンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体1～98重量%、ポリエチレン及び/又はゴム状弾性体99～2重量%からなるものである請求項1に記載のスチレン系樹脂フィルム。

【請求項3】 20℃/分の冷却速度下における結晶化温度(Tc)が236℃以上の主としてシンジオタクチック構造を有するスチレン系樹脂あるいはその組成物を、270～320℃で溶融後、円環ダイより押し出し、ブロー比1.5以上、フロー比5以上の条件でブローすることを特徴とする請求項1又は2に記載のスチレン系樹脂フィルムの製造方法。

【請求項4】 20℃/分の冷却速度下における結晶化温度(Tc)が236℃未満の主としてシンジオタクチック構造を有するスチレン系樹脂あるいはその組成物を、270～320℃で溶融後、ダイ出口速度3.0m/分以下で円環ダイより押し出し、ブロー比2.0以上、フロー比1.0以上、バブル表面温度が(Tc-80)℃以上、(Tc+20)℃以下でブローすることを特徴とする請求項1又は2に記載のスチレン系樹脂フィルムの製造方法。

【請求項5】 請求項3又は4に記載のスチレン系樹脂フィルムの製造方法において、ブロー後、該フィルムの表面温度を70～130℃にして折り畳むことを特徴とするスチレン系樹脂フィルムの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、スチレン系樹脂フィルム及びその製造方法に関し、詳しくは、主としてシンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体（以下、単に「シンジオタクチックポリスチレン」又は「SPS」と呼ぶことがある。）又はその樹脂組成物からなり、特定の性質を有するSPSインフレーションフィルム及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、包装用材料として、紙のみならずアルミ箔やセロハン等も様々な目的に応じて用いられているが、かかる包装用材料に要求される大きな特性として、良好なデッドホールド性が挙げられる。デッドホールド性とは、ある包装用材料を折り曲げた際、その折ったままの状態をいかに維持できるかという性質をいい、デッドホールド性が不良である場合、包装してもすぐに

2

ほどけてしまい、包装用材料としての役目を果たさないことになる。また、逆にほどけないという点では優れていたとしても、折るのにかなりの力を加えなければならなかったり、折り目部分で切れてしまったりする場合も包装用材料としては不適切である。

【0003】包装用材料としては、このデッドホールド性のみならず、耐寸法安定性、耐水性、強度等もまた重要な要求特性であり、これらの諸特性を満足する包装用材料が望まれていた。従来、包装用材料として用いられているアルミ箔は耐熱性及びデッドホールド性には優れるものの、ピンホールが生じやすいという問題がある。紙は耐熱性、デッドホールド性には優れるが、耐水性という点で著しく劣る。セロハンも耐熱性及びデッドホールド性には優れるが、湿度による物性が変化するという問題がある。かかる問題に鑑み、耐熱性、耐水性及びデッドホールド性に優れた基材として、耐熱性、耐薬品性に優れたシンジオタクチック構造を有するポリスチレンフィルムと紙を積層させたものが提案がされている（特開平04-255350号公報）。

【0004】しかし、樹脂と紙との積層体は高コストなものになることが避けられず、汎用性という点で問題があった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記観点からなされたものであって、耐寸法安定性、耐水性及び機械的強度に優れ、さらに良好なデッドホールド性を有する包装用材料としてのポリスチレン系インフレーションフィルム及びその製造方法を提供することを目的とするものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、鋭意研究を重ねた結果、主としてシンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体及び該重合体を含む樹脂組成物からなる特定のインフレーションフィルムが、耐寸法安定性、耐水性を有し、機械的強度及びデッドホールド性に優れることを見いだした。本発明はかかる知見に基づいて完成したものである。

【0007】即ち、本発明は、以下のスチレン系樹脂インフレーションフィルム及びその製造方法を提供するものである。

(1) 主としてシンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体又は主としてシンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体を含む樹脂組成物をインフレーション成形して得たフィルムであって、結晶化度が30%以上、かつ破断伸度が10%以上であるスチレン系樹脂フィルム。

(2) 主としてシンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体を含む樹脂組成物が、主としてシンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体1～98重量%、ポリエチレン及び/又はゴム状弾性体99～2重量%か

(3)

特開2000-886

3

らなるものである上記(1)に記載のスチレン系樹脂フィルム。

(3) 20℃/分の冷却速度下における結晶化温度(Tc)が236℃以上の主としてシンジオタクチック構造を有するスチレン系樹脂あるいはその組成物を、270～320℃で溶融後、円環ダイより押し出し、フロー比1.5以上、フロー比5以上の条件でブローすることを特徴とする上記(1)又は(2)に記載のスチレン系樹脂フィルムの製造方法。

(4) 20℃/分の冷却速度下における結晶化温度(Tc)が236℃未満の主としてシンジオタクチック構造を有するスチレン系樹脂あるいはその組成物を、270～320℃で溶融後、ダイ出口速度3.0m/分以下で円環ダイより押し出し、フロー比2.0以上、フロー比10以上、バブル表面温度が(Tc-80)℃以上、(Tc+20)℃以下でブローすることを特徴とする上記(1)又は(2)に記載のスチレン系樹脂フィルムの製造方法。

(5) 上記(3)又は(4)に記載のスチレン系樹脂フィルムの製造方法において、ブロー後、該フィルムの表面温度を70～130℃にして折り畳むことを特徴とするスチレン系樹脂フィルムの製造方法。

【0008】

【発明の実施の形態】以下に、本発明の実施の形態について説明する。

I. スチレン系樹脂インフレーションフィルム

本発明にかかるスチレン系樹脂インフレーションフィルムは、以下に記す主としてシンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体又は該スチレン系重合体を含む樹脂組成物をインフレーション成形方法により成形することにより得ることができる。

1. 主としてシンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体

主としてシンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体におけるシンジオタクチック構造とは、立体化学構造がシンジオタクチック構造、即ち炭素-炭素結合から形成される主鎖に対して側鎖であるフェニル基が交互に反対方向に位置する立体構造を有するものであり、そのタクティシティーは同位体炭素による核磁気共鳴法(13C-NMR)により定量される。13C-NMR法により測定されるタクティシティーは、連続する複数の構成単位が存在割合、例えば2個の場合はダイアッド、3個の場合はトリアッド、5個の場合はペンタッドによって示すことができるが、本発明にいう主としてシンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体とは、通常はラセミダイアッドで75%以上、好ましくは85%以上、若しくはラセミペンタッドで30%以上、好ましくは50%以上のシンジオタクティシティーを有するポリスチレン、ポリ(アルキルスチレン)、ポリ(ハロゲン化スチレン)、ポリ(ハロゲン化アルキルスチレン)、ポリ

4

(アルコキシスチレン)、ポリ(ビニル安息香酸エステル)、これらの水素化重合体およびこれらの混合物、あるいはこれらを主成分とする共重合体を指称する。なお、ここでポリ(アルキルスチレン)としては、ポリ(メチルスチレン)、ポリ(エチルスチレン)、ポリ(イソビルスチレン)、ポリ(ターシャリーブチルスチレン)、ポリ(フェニルスチレン)、ポリ(ビニルナフタレン)、ポリ(ビニルスチレン)などがあり、ポリ(ハロゲン化スチレン)としては、ポリ(クロロスチレン)、ポリ(ブロモスチレン)、ポリ(フルオロスチレン)などがある。また、ポリ(ハロゲン化アルキルスチレン)としては、ポリ(クロロメチルスチレン)など、またポリ(アルコキシスチレン)としては、ポリ(メチキンスチレン)、ポリ(エトキシスチレン)などがある。

【0009】なお、これらのうち好ましいスチレン系重合体としては、ポリスチレン、ポリ(p-メチルスチレン)、ポリ(m-メチルスチレン)、ポリ(p-ターシャリーブチルスチレン)、ポリ(p-クロロスチレン)、ポリ(m-クロロスチレン)、ポリ(p-フルオロスチレン)、水素化ポリスチレン及びこれらの構造単位を含む共重合体が挙げられる。特に好ましいスチレン系重合体としては、p-メチルスチレン繰り返し単位を3～20モル%含有するスチレン-p-メチルスチレン共重合体が挙げられる。

【0010】このような主としてシンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体は、例えば不活性炭素水素溶媒中または溶媒の不存在下に、チタン化合物及び水とトリアルキルアルミニウムの縮合生成物を触媒として、スチレン系単量体(上記スチレン系重合体に対応する単量体)を重合することにより製造することができる(特開昭62-187708号公報)。また、ポリ(ハロゲン化アルキルスチレン)については特開平1-46912号公報、これらの水素化重合体は特開平1-178505号公報記載の方法などにより得ることができる。

2. シンジオタクチックポリスチレンを含む樹脂組成物
本発明にかかるスチレン系樹脂インフレーションフィルム成形用材料としては、シンジオタクチックポリスチレンだけではなく、シンジオタクチックポリスチレンを含む樹脂組成物も、その成形用材料として用いることができる。この樹脂組成物においては、(1)樹脂成分としてシンジオタクチックポリスチレンが含まれていればよいが、他の樹脂成分として、ゴム状弾性体及び/又はシンジオタクチックポリスチレン以外の熱可塑性樹脂が挙げられる。樹脂成分としては、シンジオタクチックポリスチレンとして、p-メチルスチレン繰り返し単位を3～20モル%含有するスチレン-p-メチルスチレン共重合体を用い、シンジオタクチックポリスチレン以外の熱可塑性樹脂として、高圧法低密度ポリエチレン等の分岐鎖タイプのポリマーを用いることが好適に挙げられ

(4)

特開2000-886

5

る。この場合、ゴム状弾性体としては特に制限はなく後述のものから適宜選択すればよい。

【0011】さらに(2)無機充填材、及び(3)各種の添加剤、例えば、アンチブロッキング剤、酸化防止剤、被膜防止剤、プロセスオイル、可塑剤、離型剤、脱泡剤、脱泡助剤、顔料等を配合することができる。また、上記各成分の混練については、①シンジオタクチックポリスチレン製造工程のいずれかの段階においてブレンドし溶融混練する方法や、②組成物を構成する各成分をブレンドし溶融混練する方法や、③インフレーションフィルム成形時にドライブレンドし、インフレーション成形機の押出機中で混練するなど様々な方法で行なえばよい。

(1) 樹脂成分

樹脂成分中における配合割合については、シンジオタクチックポリスチレンが10～98重量%、好ましくは20～98重量%、さらには40～98重量%であり、ゴム状弾性体及び/又はシンジオタクチックポリスチレン以外の熱可塑性樹脂の合計量が2～90重量%、好ましくは2～80重量%、さらには2～60重量%である。

【0012】①ゴム状弾性体

ゴム状弾性体の具体例としては、例えば、天然ゴム、ポリブタジエン、ポリイソプレン、ポリイソブチレン、ネオプレン、ポリスルフィドゴム、チオコールゴム、アクリルゴム、ウレタンゴム、シリコーンゴム、エビクロヒドリンゴム、スチレン-ブタジエンブロック共重合体(SBR)、水素添加スチレン-ブタジエンブロック共重合体(SEB)、スチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体(SBS)、水素添加スチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体(SEBS)、スチレン-イソプレンブロック共重合体(SIR)、水素添加スチレン-イソプレンブロック共重合体(SEP)、スチレン-イソプレン-スチレンブロック共重合体(SIS)、水素添加スチレン-イソプレン-スチレンブロック共重合体(SEPS)、またはエチレンプロピレンゴム(EPDM)、直鎖状低密度ポリエチレン系エラストマー等のオレフィン系ゴム、あるいはブタジエン-アクリロニトリル-スチレン-コポリマー(ABS)、メチルメタクリレート-ブタジエン-スチレン-コポリマー(MBS)、メチルメタクリレート-ブチルアクリレート-スチレン-コポリマー(MAS)、オクタアクリレート-ブタジエン-スチレン-コポリマー(MABS)、アルキルアクリレート-ブタジエン-アクリロニトリル-スチレン-コポリマー(AABS)、ブタジエン-スチレン-コポリマー(SBR)、メチルメタクリレート-ブチルアクリレート-シリロキサンをはじめとするシリロキサン含有コポリマー等のコポリマータイプの粒子状弾性体、またはこれらを変性したゴム等が挙げられる。

6

【0013】②シンジオタクチックポリスチレン以外の熱可塑性樹脂

シンジオタクチックポリスチレン以外の熱可塑性樹脂としては、直鎖状高密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、高圧法低密度ポリエチレン、アイソタクチックポリプロピレン、シンジオタクチックポリプロピレン、ブロックポリプロピレン、ランダムポリプロピレン、ポリブテン、1,2-ポリブタジエン、4-メチルペンテン、環状ポリオレフィン及びこれらの共重合体に代表されるポリオレフィン系樹脂、アタクチックポリスチレン、アイソタクチックポリスチレン、HIPS、ABS、AS、スチレン-メタクリル酸共重合体、スチレン-メタクリル酸-アルキルエステル共重合体、スチレン-メタクリル酸-グリシジルエステル共重合体、スチレン-アクリル酸共重合体、スチレン-アクリル酸-アルキルエステル共重合体、スチレン-マレイン酸共重合体、スチレン-フマル酸共重合体に代表されるはじめとするポリスチレン系樹脂、ポリカーボネート、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレートをはじめとするポリエステル系樹脂、ポリアミド6、ポリアミド6,6をはじめとするポリアミド系樹脂、ポリフェニレンエーテル、PPS等公知のものから任意に選択して用いることができる。なお、これらの熱可塑性樹脂は一種のみを単独で、または、二種以上を組み合わせて用いることができる。

【0014】本発明にかかるスチレン系樹脂フィルムにおいて、特に、その破断伸度、フィルムインパクトを発現させるためには、好ましくは、SBR、SEB、SB S、SEBS、SIR、SEP、SIS、SEPS、コアジェルゴム、EPM、EPDM、直鎖状高密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、高圧法低密度ポリエチレン、アイソタクチックポリプロピレン、シンジオタクチックポリプロピレン、ブロックポリプロピレン、ランダムポリプロピレン、ポリブテン、1,2-ポリブタジエン、4-メチルペンテン、環状ポリオレフィン及びこれらの共重合体に代表されるポリオレフィン系樹脂、アタクチックポリスチレン、アイソタクチックポリスチレン、HIPS、ABS、AS、スチレン-メタクリル酸共重合体、スチレン-メタクリル酸-アルキルエステル共重合体、スチレン-メタクリル酸-グリシジルエステル共重合体、スチレン-アクリル酸共重合体、スチレン-アクリル酸-アルキルエステル共重合体、スチレン-マレイン酸共重合体、スチレン-フマル酸共重合体に代表されるポリスチレン系樹脂をシンジオタクチックポリスチレンに対し、一種のみを単独で、または、二種以上を組み合わせて用いることができる。

【0015】またインフレーションフィルムのバブル安定性を向上するためには、高圧法低密度ポリエチレン等の分岐鎖タイプのポリマーを用いることが好適である。

(2) 無機充填材

(5)

特開2000-886

7

気機充填材としては、繊維状のものであると、粒状、粉状のものであるとを問わない。繊維状充填材としては、例えば、ガラス繊維、炭素繊維、ウイスキー等が挙げられる。形状としてはクロス状、マット状、集束切断状、短繊維、フィラメント状、ウイスキー等があるが、集束切断状の場合、長さが0.05mm～50mm、繊維径が5～20μmのものが好ましい。

【0016】一方、粒状、粉状充填材としては、例えば、タルク、カーボンブラック、グラファイト、二酸化チタン、シリカ、マイカ、炭酸カルシウム、硫酸カルシウム、炭酸バリウム、炭酸マグネシウム、硫酸マグネシウム、硫酸バリウム、オキシサルフェート、酸化スズ、アルミナ、カオリン、炭化ケイ素、金属粉末、ガラスパウダー、ガラスフレーク、ガラスビーズ等が挙げられる。

【0017】上記のような各種充填材の中でも、特にガラス充填材、例えばガラスパウダー、ガラスフレーク、ガラスビーズ、ガラスフィラメント、ガラスファイバー、ガラスロビング、ガラスマットが好ましい。また、これらの充填材としては表面処理したものが好ましい。表面処理に用いられるカップリング剤は、充填材と樹脂との接着性を良好にするために用いられるものであり、いわゆるシラン系カップリング剤、チタン系カップリング剤等、従来公知のものの中から任意のものを選択して用いることができる。中でもγ-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-β-(アミノエチル)-γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、β-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン等のアミノシラン、エポキシシラン、イソプロピルトリ(N-アミドエチル、アミノエチル)チタネートが好ましい。

【0018】また、フィルムフォーマーとしては従来公知のものを用いることができるが、中でも、ウレタン系、エポキシ系、ポリエーテル系等が好ましく用いられる。なお、これらの無機充填材については一種のみを単独で、または、二種以上を組み合わせて用いることができる。無機充填剤の配合量については、前記樹脂成分100重量部に対し、1～350重量部である。

(3) 各種添加剤

本発明の目的を阻害しない限り、以下に例示する各種の添加剤を配合することができる。

【0019】①アンチブロッキング剤(AB剤)

アンチブロッキング剤としては、以下のような無機粒子又は有機粒子が挙げられる。無機粒子としては、IA族、IIA族、IVA族、VIA族、VIIA族、VIII族、IB族、IIB族、IIIB族、IVB族元素の酸化物、水酸化物、硫化物、窒素化合物、ハロゲン化合物、炭酸塩、硫酸塩、酢酸塩、磷酸塩、亜硫酸塩、有機カルボン酸塩、珪酸塩、チタン酸塩、硼酸塩及びそれらの含水化合物、それらを中心とする複合物及び天然鉱物粒

8

子が挙げられる。

【0020】具体的には、希化リチウム、ホウ砂(硼酸ナトリウム含水塩)等のIA族元素化合物、炭酸マグネシウム、磷酸マグネシウム、炭酸マグネシウム(マグネシア)、塩化マグネシウム、酢酸マグネシウム、希化マグネシウム、チタン酸マグネシウム、珪酸マグネシウム、珪酸マグネシウム含水塩(タルク)、炭酸カルシウム、磷酸カルシウム、亜磷酸カルシウム、硫酸カルシウム(石膏)、酢酸カルシウム、テレフタル酸カルシウム、水酸化カルシウム、珪酸カルシウム、弗化カルシウム、チタン酸カルシウム、チタン酸ストロンチウム、炭酸バリウム、磷酸バリウム、硫酸バリウム、亜硫酸バリウム等のIIA族元素化合物、二酸化チタン(チタニア)、一酸化チタン、窒化チタン、二酸化ジルコニウム(ジルコニア)、一酸化ジルコニウム等のIVA族元素化合物、二酸化モリブデン、三酸化モリブデン、硫化モリブデン等のVA族元素化合物、塩化マンガン、酢酸マンガン等のVIIA族元素化合物、塩化コバルト、酢酸コバルト等のVIII族元素化合物、沃化第一銅等のIB族元素化合物、酸化亜鉛、酢酸亜鉛等のIIB族元素化合物、酸化アルミニウム(アルミナ)、水酸化アルミニウム、希化アルミニウム、アルミナシリケート(珪酸アルミナ、カオリン、カオリナイト)等のIIIB族元素化合物、酸化珪素(シリカ、シリカゲル)、石墨、カーボン、グラファイト、ガラス等のIVB族元素化合物、カーナル石、カイナイト、雲母(マイカ、キンウンモ)、パイロース鉱等の天然鉱物の粒子が挙げられる。

【0021】有機粒子としては、テフロン、メラミン系樹脂、スチレン・ジビニルベンゼン共重合体、アクリル系レジン及びおよびそれらの架橋体が挙げられる。ここで、用いる無機粒子の平均粒径は0.1～10μm、添加量は前記樹脂成分100重量部に対し、0.01～15重量部が好ましい。なおこれらの無機充填材は一種のみを単独または二種以上を組み合わせて用いることができる。

【0022】②酸化防止剤

酸化防止剤としてはリン系、フェノール系、イオウ系等公知のものから任意に選択して用いることができる。なお、これらの酸化防止剤は一種のみを単独で、または、二種以上を組み合わせて用いることができる。

③核剤

核剤としてはアルミニウムジ(p-tert-ブチルベンゼート)をはじめとするカルボン酸の金属塩、メチレンビス(2,4-ジ-tert-ブチルフェノール)アシッドホスフェートナトリウムをはじめとするリン酸の金属塩、タルク、フタロシアニン誘導体等、公知のものから任意に選択して用いることができる。なお、これらの核剤は一種のみを単独で、または、二種以上を組み合わせて用いることができる。

④可塑剤

(5)

特開2000-886

9

可塑剤としてはポリエチレングリコール、ポリアミドオリゴマー、エチレンビスステアロアマイド、フタル酸エステル、ポリスチレンオリゴマー、ポリエチレンワックス、シリコンオイル等公知のものから任意に選択して用いることができる。なお、これらの可塑剤は一種のみを単独で、または、二種以上を組み合わせて用いることができる。

【0023】⑤離型剤

離型剤としてはポリエチレンワックス、シリコンオイル、長鎖カルボン酸、長鎖カルボン酸金属塩等公知のものから任意に選択して用いることができる。なお、これらの離型剤は一種のみを単独で、または、二種以上を組み合わせて用いることができる。

【0024】⑥プロセスオイル

本発明においては、粘度の向上のために、さらに40℃での動粘度が15～600センチストークス(cS)であるプロセスオイルを配合することが好ましい。プロセスオイルは油種により、パラフィン系オイル、ナフテン系オイル、アロマ系オイルに大別されるが、この中でもn-d-M法で算出されるパラフィン(直鎖)に関わる炭素数の全炭素数に対する百分率が60%Cp以上のパラフィン系オイルが好ましい。

【0025】プロセスオイルの粘度としては、40℃での動粘度が15～600cSが好ましく、15～500cSが更に好ましい。プロセスオイルの動粘度が15cS未満では粘度向上効果があるものの、沸点が低くSPSとの溶融複雑、及び成形時に白煙、ガス焼け、ロール付着等の発生原因になる。また動粘度が600cSを超えると、白煙ガス焼け等は抑制されるものの、粘度向上効果に乏しい。

【0026】上記プロセスオイルの添加量としては、前記樹脂組成物中の樹脂成分の総和100重量部に対して、0.01～1.5重量部が好ましく、0.05～1.4重量部がより好ましく、0.1～1.3重量部が更に好ましい。添加量が0.91重量部未満ではプロセスオイル添加の粘度向上効果が期待できず、また1.5重量部よりを超えると、高粘度のプロセスオイルを用いても白煙、ガス焼け等の抑制が困難になるおそれがある。

なおこれらのプロセスオイルは一種のみを単独または、二種以上を組み合わせて用いることができる。

3. シンジオタクチックポリスチレン又はそれを含む樹脂組成物の性状

本発明にかかるスチレン系樹脂インフレーションフィルム成形に用いるシンジオタクチックポリスチレン又はそれを含む樹脂組成物においては、次の性状を満たしていることが望ましい。

(1) 温度300℃、荷重2.16kg(10分)の条件で測定したメルトインデックス値(MI)が、0.5以

10

上、20以下、好ましくは1以上、15以下であること。

【0027】MIが0.5未満である場合、押出成形性が悪化し、メルトフラクチャー等のフィルムの外観不良が生じやすい。また、MIが20を超える場合、バブルが不安定になる等、インフレーション成形性が悪化し、得られるフィルムの厚み均一性不良、表面のしわの発生等が生じやすいばかりでなく、インフレーションによる配向効果が得にくく、破断伸度、フィルムインパクトが不十分となるおそれがある。

4. 本発明にかかるスチレン系樹脂インフレーションフィルムの性状

(1) 結晶化度(Xc)が30%以上であることが必要であり、好ましくは35%以上である。Xcが30%未満であると、耐熱寸法安定性およびまたはデッドホール特性および耐熱性が不十分になりやすい。さらにこの場合、熱収縮率が5%以上となるおそれがあり、ラミネート、印刷、ヒートシール等の二次加工時にフィルムにしわが発生しやすい。

(2) またフィルムの少なくとも一方向の破断伸度が10%以上であることが必要である。破断伸度が10%未満であると、デッドホール部でのピンホールが生じやすく、包装用途に供しえない。

(3) さらにフィルムインパクトは2,000J/m以上、好ましくは3,000J/m以上であることが望ましい。

5. 本発明にかかるスチレン系樹脂インフレーションフィルムの製造方法

本発明にかかるインフレフィルムを製造するためには、まず本発明のシンジオタクチック構造のスチレン系重合体およびその組成物を270～320℃で円環ダイより溶融押出する。ここで押出時のスクリーは単軸、二軸のいずれでもよく、二軸あるいは単軸で複線部分が一個所でも設けられているものはバブル表面温度を高くすることが容易である。円環ダイのリップ開度は0.5～4.0mm、好ましくは0.5～3.0mmである。ここでダイスからの押出方向は上方向(上吹き)、下方向(下吹き)のいずれでもよい。なおダイ出口速度は押出量とダイ口径およびダイギャップを選択することにより調整できる。ダイスから押出された後、引き取りニップロール間に形成されるバブル内に封入する気体圧力によりブローされ、引き取りによりドローされた後、ニップロールにより折りたたまれることによりインフレーションフィルムを得ることができる。なおバブル温度の調整、バブル安定化のために一般的にエアリングと称される環状のノズルをダイ出口付近から巻き取りニップロールの間に1つ以上設けても良く、吹き出しエアーの温度は270℃以下で調整すればよい。またバブル安定板に保温材を設けてもよい。

【0028】本発明においては、上記シンジオタクチック

(7)

特開2000-886

11

ク構造のスチレン系重合体およびその組成物を結晶化温度により分類し、インフレーション時に特定の条件を選択することにより効率良く本発明のインフレーションフィルムを製造することができる。ここで結晶化温度(T_c)とは、示差走査熱量計(DSC)を用い、300℃から20℃/分の速度で降温させたときの結晶化ピーク温度を言う。

【0029】上記シンジオタクチック構造のスチレン系重合体およびその組成物の結晶化温度が236℃以上である場合は、ブロー比(ブロー後のフィルム径/ダイス径)が2.0以上およびドロー比(巻き取り速度/ダイ出口の溶融樹脂の法線速度)が5以上であることが好ましい。ここでブロー比が2.0未満および/またはドロー比が5未満である場合は、フィルムの破断伸度、フィルムインパクトが低くなり、デッドホールド時にピンホールが生じ好ましくない。

【0030】上記シンジオタクチック構造のスチレン系重合体およびその組成物の結晶化温度(T_c)が236℃未満である場合は、ダイ出口速度が3.0m/分以下、ブロー比(ブロー後のフィルム径/ダイス径)が2.0以上、ブロー開始高さからフロスト高さの中間高さのバブル表面温度が $T_c - 80^\circ\text{C} \sim T_c + 20^\circ\text{C}$ 、およびドロー比(巻き取り速度/ダイ出口の溶融樹脂の法線速度)が10以上であることが好ましい。

【0031】ここでダイ出口速度が3.0m/分を超える場合、及び/またはブロー比が2.0未満である場合、及び/またはブロー時のバブル表面温度が $T_c - 80^\circ\text{C}$ 未満、若しくは $T_c + 20^\circ\text{C}$ を超える場合、及び/またはドロー比が10未満である場合には、結晶化したフィルムが得られにくいだけでなく、フィルムの破断伸度、フィルムインパクトが低くなり、デッドホールド時にピンホールが生じやすいものになり好ましくない。

【0032】さらに上記のいずれの方法においても、ニップロールにおける折り畳み時のフィルム表面温度が70～130℃であることが好ましい。フィルム表面温度が70℃未満であるとフィルムにしわが生じ易く、130℃を超える場合はフィルムがブロッキングを生じやすい。なお、ブロー時のバブル表面温度、ニップロールにおける折り畳み時のフィルム表面温度は、ダイ出口速度(ダイリップ面積/押出量)、引き取り速度、ブロー比、エアリング装置・温度により調整することが出来る。またこれらの表面温度は赤外線方式等の非接触温度計にて測定できる。

10

* 6. 本発明にかかるスチレン系樹脂インフレーションフィルムの用途

本発明にかかるスチレン系樹脂インフレーションフィルムは、さまざまな用途に用いることができるが、デッドホールド性及び靱性に優れていることから、特に、ひわり包装用、容器ふた用基材、粘着ラベル、簡易粘着テープ等の包装資材や、マスキングフィルム、ラベル、マガジンテープ、船型用フィルム等の産業資材に好適に用いられる。

【0033】

【実施例】次に、本発明を実施例及び比較例により詳しく説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【インフレーションフィルムの評価方法】

(1) 結晶化度

フィルムを示差走査熱量計にて20℃/分の速度で昇温することにより測定して得た融解エンタルピー(ΔH_f)及び冷結晶化のエンタルピー(ΔH_{fcc})の値より、次式にて算出した。

20 【0034】結晶化度(%) = $100 \times (\Delta H_f - \Delta H_{fcc}) / 53(J/g)$

(2) 破断伸度

JIS Z1702に準拠して測定

(3) フィルムインパクト

東洋紡織製作所製のフィルムインパクトテスター(振り子式)を用い、衝撃頭1インチにて測定した。

(4) 熱収縮率

フィルムを100mm四方に正確にカットし、160℃のエアーオーブン中に3分間入れ、熱収縮率を測定した。

(5) デッドホールド性、耐油性

フィルムを100mmφの円形にカットし、2つ折り(180°折り)後、アルミ板にはさみ、5kgの荷重を12時間かける。荷重、アルミ板を取り除き12時間無荷重にしたのち、2つ折り間の角度を測定する。さらにこの二つ折り部に油性インクを塗布しフィルム裏側への染み出しの有無を評価する。

【0035】

○ : 折り角度が45°未満でかつインクの染み出しなし

× : 折り角度が45°以上及び/又はインクの染み出しあり

*

・【用いた原料】

・SPS1 : シンジオタクチックポリスチレン
出光石油化学製 ザレック
 $T_m = 270^\circ\text{C}$, $M_i = 3$ (300℃, 1.2kgf)

・SPS2 : シンジオタクチックポリスチレン
出光石油化学製 ザレック
 $T_m = 270^\circ\text{C}$, $M_i = 13$ (300℃, 1.2kgf)

(8)

特開2000-886

13

14

- ・SEBS1: SEBSタイプエラストマー
旭化成工業社製 タフテック H1081
- ・SEBS2: SEBSタイプエラストマー
クラレ社製 Septon 8006
- ・PE1: 高圧法低密度ポリエチレン
日本ポリケム製 ノバテック HE30
- ・PE2: 高圧法低密度ポリエチレン
日本ポリケム製 ノバテック LH100N
- ・PE3: 超低密度ポリエチレン
日本ユニカー製 ナフレクス DFDA-1138
- ・PE4: 超低密度ポリエチレン
日本ユニカー製 ナフレクス DFDA-1210
- ・PE5: 低密度ポリエチレン系エラストマー
デュポン・ダウエラストマー製 ENGAGE 8400
- ・AB剤1: アンチブロッキング剤
タルク 浅田製粉製 タルク FFR
- ・AB剤2: アンチブロッキング剤
アルミノシリケート 水澤化学製 AMT-08
- ・顔料1: 旭デンカ社製 NA-11

【実施例1】

25 った。

SPS1 (シンジオタクチックポリスチレン、出光石油化学製「ザレック」($T_m=270^{\circ}\text{C}$, $M_i=3$ (300°C , 1.2kgf))) を69.8wt%, PE1 (高圧法低密度ポリエチレン、日本ポリケム製「ノバテックHE30」) を24wt%, SEBS1 (SEBSタイプエラストマー、旭化成工業社製「タフテックH1081」) を6wt%, AB剤1 (タルク、浅田製粉製「FFR」) を0.2wt%, 酸化防止剤として、「Irganox1010」(チバガイギー社製)、「PEP36」(旭デンカ社製)、「スミライザーGS」(住友化学製) をそれぞれ0.1重量部を配合、ドライブレンドし、65mmφ二軸押出機にて溶融混練してペレットを得た。得られた材料の 300°C 、2.16kg、10分のメルトフローインデックス(MI)は7.0、示差走査熱量計(DSC)にて測定した結晶化温度は 240°C であ

【0036】該材料を50mmφ単軸(ダルメージタイプスクリュウ)押出機に50mmφ、ギャップ1mmの円環ダイを取り付け、押出量 $20\text{kg}\cdot\text{hr}$ にて 300°C で溶融押出し、ブロー比2.5、フロー比1.3となるように調整しインフレーションフィルムを得た。なおインフレーション成形時はエアリングを用い、安定板には保温材を取り付けバブルを安定化させた。バブルのブロー開始〜フロスト高さの中間のバブル表面温度、ニップ直前のバブルの表面温度を赤外線式非接触温度計にて測定したところ、それぞれ 150°C 、 -102°C であった。得られたインフレーションフィルムの特性および実用特性を表1に示す。

【0037】

【表1】

特開2000-886

(9)

15

16

図 1

実施例	材料組成					材料特性		インフレーション条件				フィルム特性		実用特性			
	成分1		成分2	成分3	成分4	成分5	M ₁	T _g (°C)	厚み(μm)	圧入速度(mm/min)	圧入温度(°C)	圧入圧力(MPa)	圧入時間(sec)	圧入回数	圧入回数		
実施例1	SPS1	SEBS1	PE1	SEBS1	ADH1	—	—	7.0	240	2.5	13	0.5	150	30	35	3,400	1
実施例2	SPS1	SEBS2	PE1	SEBS2	ADH2	—	—	6.0	240	2.5	8	2.4	172	50	27	8,100	1
実施例3	SPS1	SEBS3	PE1	SEBS3	ADH3	—	—	6.5	240	3.0	11	2.4	165	30	30	3,000	1
実施例4	SPS1	SEBS1	PE2	SEBS1	ADH1	—	—	6.6	240	2.5	15	2.4	175	25	25	3,700	1
実施例5	SPS1	SEBS1	PE3	SEBS1	ADH1	—	—	7.3	240	3.5	8.6	1.2	188	25	43	4,400	1
実施例6	SPS1	SEBS1	PE4	SEBS1	ADH1	—	—	9.0	240	3.5	8.6	1.2	188	25	43	4,400	1
実施例7	SPS3	SEBS1	PE1	SEBS1	ADH1	—	—	19	240	2.5	8	2.4	176	30	44	3,600	1
実施例8	SPS1	SEBS1	PE1	SEBS1	ADH1	—	—	2.5	233	3.5	14.3	0.8	201	30	38	3,900	2
実施例9	SPS1	SEBS1	PE1	SEBS1	ADH1	—	—	7.2	233	3.5	14.3	0.8	195	20	36	3,900	3
実施例10	SPS1	SEBS1	PE1	SEBS1	ADH1	—	—	7.0	233	3.0	20	0.4	190	20	30	3,200	2
実施例11	SPS1	SEBS1	PE1	SEBS1	ADH1	—	—	7.0	233	2.5	24	0.8	193	30	36	4,200	2
実施例12	SPS1	SEBS1	PE3	SEBS1	ADH1	—	—	7.5	234	3.5	14.3	0.4	193	30	36	4,200	2
実施例13	SPS1	SEBS1	PE1	SEBS1	ADH1	—	—	7.0	234	4.0	15	0.4	202	20	31	3,900	4
実施例14	SPS1	SEBS1	PE1	SEBS1	ADH1	—	—	7.2	234	4.0	15	0.4	205	20	32	3,100	4
比較例1	SPS1	SEBS1	PE1	SEBS1	ADH1	—	—	7.0	240	1.4	4.5	2.4	185	19	36	3,500	2
比較例2	SPS1	SEBS1	PE1	SEBS1	ADH1	—	—	7.2	233	1.8	8.3	1.2	190	67	18	3,700	35
比較例3	SPS1	SEBS1	PE1	SEBS1	ADH1	—	—	7.2	233	2.5	13	3.5	201	30	19	3,800	30
比較例4	SPS1	SEBS1	PE1	SEBS1	ADH1	—	—	7.2	233	2.5	13	2.4	145	30	17	3,100	42
比較例5	SPS3	SEBS2	PE3	SEBS2	ADH2	—	—	40	239	2.5	13	2.4	177	30	40	1,300	2
比較例6	SPS3	SEBS2	PE3	SEBS2	ADH2	—	—	6.0	240	2.5	13	2.4	177	30	16	3,500	3

【0038】〔実施例2～7および比較例1、5、6〕材料組成を変更し、各担M1値を示す結晶化温度が235℃以上の低弾性材料を調整し、50mmφ 0.5mmギャップ、50mmφ 1mmφギャップ、50mmφ 1.5mmギャップのダイスを各条件に応じて使用し、押出機、ブロー比、引き取り速度を調整しフィルムを得

た。

【0039】各組成材料の特性、インフレーション成形条件、インフレーションフィルムの特性および実用特性を表1に示す。

【実施例8】実施例3と同様な組成でドライブレンドした材料を用い、直接インフレ成形を行った。結果を表1

(10)

特開2000-886

17

に示す。

【実施例9～14、および比較例2～4】材料組成を変更し、各相M I 値を示す結晶化温度が235℃未満の混練材料を調製し50mmφ 0.5mmギャップ、50mmφ 1mmφギャップ、50mmφ 1.5mmギャップのダイスを各条件に応じて使用し、押出造、ブロー比、引き取り速度を調整しフィルムを得た。

【0040】各組成材料の特性、インフレーション成形*

18

*条件、インフレーションフィルムの特性および実用特性を表1に示す。

【0041】

【発明の効果】本発明によれば、耐寸法安定性、耐水性及び機械的強度に優れ、さらに良好なデッドホールド性を有する包装用材料としてのスチレン系樹脂インフレーションフィルムを得ることができた。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.	識別記号	F I	キーワード(参考)
// B29K 21:00			
23:00			
25:00			
B29L 7:00			
Fターム(参考)	4F071 AA10 AA15 AA22 AA39 AB30		
	AF05 AF14 AF20 AF21Y		
	AF54 AH04 BA01 BB06 BB09		
	BC01 BC10		
	4F210 AA05 AA13A AA13C AA47		
	AB06 AB16 AE01 AG01 AR06		
	AR08 AR20 QA01 QK01 QK05		
	4J002 AA013 AC012 AC032 AC092		
	BB152 BC031 BC091 BC111		
	BC131 BG042 BN142 BN152		
	BP012 CH042 CK022 CN022		
	CP032 FD010 GG02		